

95-232633/31 A97 D25 (A23) HENK 93.12.24
HENKEL KGAA *DE 4344357-A1

A(5-E4E, 12-W12A) D(5-A1A, 11-A1B, 11-A3B, 11-A7, 11-B2, 11-B3, 11-B4)

93.12.24 93DE 4344357 (95.06.29) C11D 3/37, 17/00
Liq. washing and cleaning agents - contg. nonionic surfactant, a soil-loosening polymer contg. ethylene glycol terephthalate and polyethylene glycol terephthalate units, and water
C95-107413

Addnl. Data: PENNINGER J, SCHWADTKE K

Liq. washing and cleaning agents contain
(a) from greater than 15 wt % to 35 wt % of nonionic surfactant,
(b) 0.01-5 wt % of a dirt-loosening polymer contg. ethylene glycol terephthalate units of formula



and polyethylene glycol terephthalate units of formula



n = 17-110 and the mol. ratio units (I): (II) in the polymer = 50:50 to 90:10, and
(c) water.

USE

Esp. for laundering of fabrics.

FILED BY
IDS

ADVANTAGE

The compsns. have excellent soil release and soil binding properties so that the dirt removed from the fabric is not redeposited on the fabric to cause greying of whites and dulling of colours.

PREFERRED SURFACTANTS

The nonionic surfactant component pref. comprises from more than 15 wt. % to 35 wt. %, esp. 20-30 wt. % ethoxylated fatty alcohol and up to 15 wt. % alkyl-polyglycoside.

PREFERRED POLYMER

Pref. the mol. ratio (I) : (II) is ca. 65:35 to 80:20; the mol. wt. of the polyethylene glycol linking members is 1000-3000; and the mol. wt. of the dirt release polymer is 10,000-50,000.

DE 4344357-A+

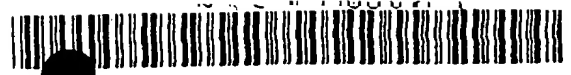
PREFERRED ADDITIVES

The washing and cleaning agent may also contain 0.5-20 wt. % of a water soluble organic builder such as monomeric or polymeric carboxylates; up to 20 wt. %, esp. 0.1-5 wt. % water insoluble inorganic builders; up to 15 wt. %, esp. 3-10 wt. % synthetic anionic surfactant such as sulphates, sulphonates and salts of alk(en)yl succinic acid; up to 18 wt. %, esp. 4-16 wt. % soaps; up to 60 wt. %, esp. 10-50 wt. % water and/or water-miscible solvent; enzymes and up to 10 wt. %, esp. 0.01-7.5 wt. % enzyme stabiliser systems.

EXAMPLE

A liq. washing agent with excellent washing performance was made comprising 0.5 % fatty acid monoglyceride (Cirtina, RTM), 7 % 12-18 C coconut based fatty acid (Edenor K 12-18, RTM), 9 % fractionated 12C-fatty acid based on coconut/palm kernel oil (Edenor C12 92.94, RTM), KOH to pH 8, 20% ethoxylated 12-18C fatty alcohol 7EO, 5% 12-14 C alkylglycoside DP 1.4, 4.6 % 16-18 C alkyl sulphate (Sulfofan K35, RTM), 5 % citric acid, 5 % ethanol, 8 % propylene glycol-1,2, 0.5% protease, 0.05% amylase, 1% perfume, 0.005 % colourant, 1.5% dirt release polymer (Labril QJC, RTM) and a remainder of water. (AJM)
(8pp513DwgNo.0/0)

DE 4344357-A



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 43 44 357 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 44 357.5
㉑ Anmeldetag: 24. 12. 93
㉒ Offenlegungstag: 29. 6. 95

㉓ Int. Cl. 6:
C11 D 3/37
C 11 D 17/00
// (C11D 3/37,1:66,
1:14,1:28,9:02,3:04,
3:43,3:386,3:20,3:22,
3:37,3:12,3:26,
3:36)D06L 1/12

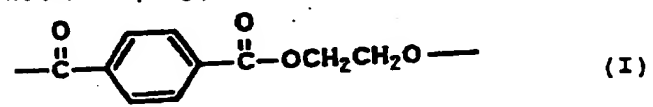
DE 43 44 357 A 1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

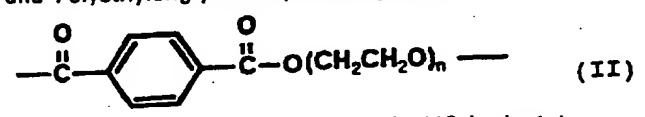
㉘ Erfinder:
Penninger, Josef, Dr., 40724 Hilden, DE; Schwadtke,
Karl, 51381 Leverkusen, DE

㉙ Flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel

㉚ Flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend
a) von mehr als 15 bis 35 Gew.-% nichtionische Tenside,
b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers,
welches Ethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



und Polyethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet,
enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von etwa 50 : 50 bis etwa 90 : 10 beträgt und
c) Wasser.

DE 43 44 357 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die nichtionisches Tensid, mindestens ein schmutzablösendes Polymer und Wasser enthalten.

Eine wichtige Zielsetzung auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel ist, Substanzen und Gemische zu entwickeln, die dazu in der Lage sind, aus verschmutzten Oberflächen, z. B. aus Geweben, den Schmutz abzulösen. Derartige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten in der Regel als Hauptkomponenten Builder und Tenside aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside. Als weitere Bestandteile können in Wasch- und Reinigungsmitteln Cobuilder wie polymere Polycarboxylate, Citrat, Phosphonsäuren sowie Schauminhibitoren und Enzyme bzw. Enzymkombinationen zur Verbesserung der Reinigungswirkung enthalten sein.

In der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 werden Waschmittel beschrieben, die als schmutzablösende Verbindung ein Polymer aus Ethylenglykolterephthalat und Polyethylenglykolterephthalat sowie anionische Oberflächenaktivmittel in Form von nichtethoxylierten Alkoholsulfaten, mit Ethylenoxid kondensierten Alkoholsulfaten und Gemische davon enthalten. Diese Polymere sind in Wasser löslich oder dispergierbar und aus dem waschmittelhaltigen Waschwasser auf synthetische organische polymere Fasermaterialien, besonders auf Polyester und Polyestergergemische, absorbierbar, was bewirkt, daß die Gewebe schmutzfrei gebend und schmutzabweisend gemacht werden, während die aus solchen Materialien hergestellten Kleidungsstücke ihre angenehmen Trageigenschaften behalten und deren Feuchtigkeits- oder Wasserdampfdurchlässigkeit nicht oder nicht nennenswert beeinträchtigt werden.

Eine nachteilige Wirkung der bekannten Wasch- und Reinigungsmittel ist, daß während des Waschvorgangs jedoch der Effekt auftritt, daß sich die abgelösten Schmutzstoffe in Form eines Films wieder auf den Geweben bzw. den Oberflächen absetzen. Diese Wirkung führt zu einer Vergrauung von weißen Geweben und einer Verminderung der Leuchtkraft der Farbe bei farbigen Geweben. Dieser Effekt wird als sogenannter Grauschlimer bezeichnet. Um zu verhindern, daß sich die abgelösten Schmutzstoffe wieder auf dem Gewebe absetzen und somit zu einer Vergrauung führen, wurden Verbindungen entwickelt, die eine schmutzablösende und somit vergrauungsinhibierende Wirkung, sogenannte Soil repellent-/Soil release-Eigenschaften, besitzen. Derartige Verbindungen haben die Aufgabe, die Ablösung des Schmutzes zu erleichtern und den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten, um das Wiederabsetzen des Schmutzes und somit das Vergrauen der Fasern zu verhindern.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 365 103 wird eine pulverförmige Tensidzusammensetzung mit einem organischen, nichtionischen Tensid beschrieben, welche 4 bis 30 Gew.-% eines synthetischen, organischen, nichtionischen Tensids, 25 bis 80 Gew.-% Builder für dieses nichtionische Tensid, 0,1 bis 2 Gew.-% Protease, 0 bis 2 Gew.-% Amylase, 0,2 bis 1 Gew.-% Cellulase, 1 bis 15 Gew.-% Wasser und als schmutzablösende Verbindung Poly(alkylenglykolterephthalat) enthält.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 199 403 wird ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel offenbart, das als oberflächenaktive Substanzen anionische und nichtionische Tenside und Cotenside aus der Gruppe bestehend aus quartären Ammoniumverbindungen, Aminen, Aminoxiden, Amiden und Gemischen daraus, enthält, sowie wasserlösliche Buildersubstanzen, Lösungsmittel, ein Neutralisationssystem und schmutzablösende Verbindungen ausgewählt aus Terephthalaten und deren Derivaten enthält.

Die europäische Patentschrift EP 0 222 557 offenbart ein hochschäumendes Reinigungsmittel, welches anionische und nichtionische Tenside, Buildersubstanzen, Schaumstabilisatoren und zusätzlich Fettalkoholalkoxylate sowie schmutzablösende Verbindungen ausgewählt aus Terephthalaten und deren Derivaten enthält.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Waschmittel, bzw. Waschmittelzusammensetzungen, weisen jedoch keine zufriedenstellende schmutzablösende Eigenschaften auf, um eine einfache Reinigung zu gewährleisten und eine Vergrauung deutlich zu verhindern.

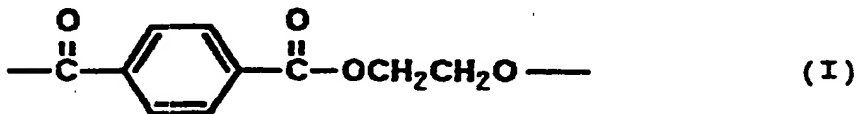
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Reinigungswirkung zeigen, gleichzeitig schmutzablösende Eigenschaften aufweisen sowie durch Binden des Schmutzes das Vergrauen der Gewebe verhindern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die schmutzablösende und vergrauungsinhibierende Wirkung von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln weiter erhöht werden kann, indem man spezielle Kombinationen aus nichtionischen Tensiden und schmutzablösendem Polymer einsetzt.

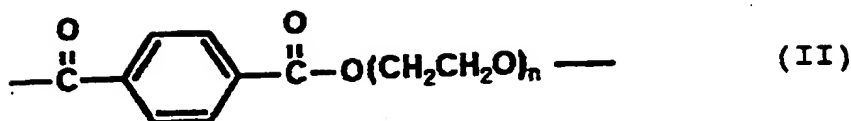
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, das

a) von mehr als 15 bis 35 Gew.-% nichtionische Tenside,

b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers welches Ethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



und Polyethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolteterephthalat zu Polyethylenglykolteterephthalat im Polymeren von 50 : 50 bis 90 : 10 beträgt und c) Wasser enthält.

Erfindungsgemäß enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel nichtionische Tenside in einer Menge von mehr als 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Die als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Die niedrigethoxylierten Fettalkohole weisen durchschnittlich 1 bis 7 Mol und die höherethoxylierten Alkohole durchschnittlich 8 bis 20 Mol Ethylenoxid auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Zu den bevorzugten niedrigethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 3 bis 10 EO-Einheiten. Zu den bevorzugten höherethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 12 bis 16 EO-Einheiten, z. B. ethoxylierter Talgalkohol. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Die niedrigethoxylierten Alkohole und die höherethoxylierten Alkohole können als Gemische vorliegen, insbesondere in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1.

Als weitere nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{G})_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,8. Alkylglykoside können in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die in Kombination mit den oben genannten nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß enthaltenden schmutzablösenden Polymere, die Gruppen mit den obigen Formeln I und II enthalten, sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% enthalten. In diesen Verbindungen liegt das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten in dem Bereich von 750—5000. Die Polymeren können ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 200 000 besitzen. Im Polymer können Ethylenglykolteterephthalat und Polyethylenglykolteterephthalat willkürlich verteilt vorliegen.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenglykolteterephthalat/Polyethylenglykolteterephthalat von 65 : 35 bis 90 : 10, vorzugsweise von 65 : 35 bis 80 : 20, wobei die verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten ein Molekulargewicht von 750 bis 5000, bevorzugt 1000 bis 3000 und das Polymere ein Molekulargewicht von 10 000 bis 50 000 aufweist. Beispiele für handelsübliche Polymere dieser Art sind unter der Handelsbezeichnung "Milease-T" von ICI United States, Inc. und Lubril QCJ von Rhône-Poulenc, Frankreich vertriebene Produkte.

Die erfindungsgemäß verwendeten schmutzablösenden Polymere können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt werden, um die oben genannten Verhältnisse von Ethylenglykolteterephthalat zu Polyethylenglykolteterephthalat zu erhalten. Beispielsweise können die in der US-PS 3479212 beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymere verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Mittel kann außerdem bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis 15 Gew.-%, wasserlösliche, organische Builder enthalten. Die im folgenden beschriebenen organischen Builder können in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden. Zu diesen wasserlöslichen, organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Mono- und Polycarbonsäuren und monomeren und polymeren Carboxylate, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren sowie polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse

sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Als weitere Buildersubstanzen kann das Wasch- und Reinigungsmittel wasserlösliche organische Terpolymere aus der Gruppe der polymeren Carboxylate enthalten, die als Monomereinheiten zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als dritte Monomereinheit Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Die erste saure Monomereinheit beziehungsweise deren Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Die zweite saure Monomereinheit beziehungsweise deren Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8 -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C_4-C_8 -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte Monomereinheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4 -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen.

Die zweite saure Monomereinheit beziehungsweise deren Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4 -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als dritte Monomereinheit 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentanmeldungen P 42 21 381.9 und P 43 00 772.4 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Sie können insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Alkalisalze, eingesetzt. Das fertige Mittel kann diese organischen Terpolymere in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 18 Gew.-% enthalten.

Zusätzlich zu den genannten organischen Buildern können weitere wasserlösliche Substanzen in den erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkalisulfate, Phosphate sowie Gemische davon. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, wasserunlöslichen anorganischen Builder enthalten. Als geeignete wasserunlösliche anorganische Builder werden insbesondere die bekannten kristallinen oder amorphen Alkalialumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, sowie kristalline Schichtsilikate, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben werden, eingesetzt.

Als weitere Tenside können die Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindungen aus der Gruppe der synthetischen Aniontenside und Seifen enthalten. Als synthetische Aniontenside kommen insbesondere Sulfate, gegebenenfalls Sulfonate sowie Salze der Alk(en)ylbernsteinsäure in Betracht. Zu den Seifen zählen die vorzugsweise aus natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen erhaltenen Fettsäureseifen. Insgesamt können die Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, vorliegen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbesten der $C_{12}-C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den $C_{10}-C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen, wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind $C_{16}-C_{18}$ -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, $C_{16}-C_{18}$ -Alk(en)ylsulfat in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Kraft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus $C_{12}-C_{14}$ -Fettalkylsulfaten oder $C_{12}-C_{16}$ -Fettalkylsulfaten mit $C_{16}-C_{18}$ -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise $C_{16}-C_{22}$ eingesetzt. Dabei sind

insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Mittel können bis zu 12 Gew.-% Alk(en)ylsulfate enthalten, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-%.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7 — C_{21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 — C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} — C_{18} -Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumvermögens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Werden Tenside vom Sulfonat-Typ verwendet, kommen vorzugsweise C_9 — C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} — C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Diese Tenside können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%. Es kann aber auch auf Tenside vom Sulfonat-Typ ohne wesentliche Beeinträchtigung der Waschwirkung verzichtet werden.

Als weitere Anionentenside können auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen, enthalten sein. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8 - bis C_{18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit engeogener Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} — C_{18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel die Seifen in Mengen bis zu 20, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%.

Die Tenside liegen im allgemeinen in der erfindungsgemäßen Waschmitteln mit einem Gesamtgehalt von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 25 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Einstellung eines gewünschtenfalls sauren oder schwach alkalischen pH-Werts von insbesondere etwa 8,0 bis 9,5 in 1-gew.-%iger wäßriger Lösung anorganische und/oder organische Säuren bzw. saure Salze, beispielsweise Alkalihydrogensulfate, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Glutärsäure sowie deren Gemische, enthalten. Derartige saure Substanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, enthalten, wobei Mengen nahe der genannten Obergrenze insbesondere für Reinigungsmittel interessant sind.

Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kollide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können Enzyme wie Cellulase, Protease, Amylase und Lipase enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Cellulasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere aus Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich von 6 bis 9,5 aufweisen. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 077, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Sie werden im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel eine cellulolytische Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g ("International Units" pro Gramm, basierend auf der enzymatischen Hydrolyse von Na-Carboxymethylcellulose bei pH 9,0 und 40°C, wie in Agric. Biol. Chem. 53, 1275 (1989) von S. Ito et al. beschrieben), insbesondere 0,07 IU/g bis 1,4 IU/g und besonders bevorzugt 0,1 IU/g bis 1,3 IU/g aufweist. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise Celluzyme® der Novo Industri oder KAC® von Kao.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Proteasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme mit einem pH-Optimum im alkalischen Bereich, beispielsweise die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/07067, WO 91/02792, WO 88/03947 oder WO 88/03946 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 471 265, EP 416 967 oder EP 394 352 bekannten Proteasen. Protease wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 100 PE/g bis 15 000 PE/g (Protease-Einheiten pro Gramm, bestimmt nach der in Tenside 7, 125 (1970) beschriebenen Methode), insbesondere 125 PE/g bis 7500 PE/g und besonders bevorzugt 150 PE/g bis 4500 PE/g aufweist. Geeignete Proteasen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatas®, Optimase® oder Alcalase®.

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Amylasen gehören die aus Bakterien oder Pilzen gewinn-

baren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im alkalischen Bereich bis etwa pH 10 aufweisen. Brauchbare Handelsprodukte sind beispielsweise Termamyl® und Maxamyl. Amylase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 0,01 KNU/g bis 3 KNU/g ("Kilo-Novo-Units" pro Gramm gemäß der Standard-Methode der Firma Novo, wobei 1 KNU die Enzymmenge ist, die 5,26 g Stärke bei pH 5,6 und 37°C abbaut, basierend auf der von P. Bernfeld in S.P. Colowick und N.D. Kaplan, Methods in Enzymology, Band 1, 1955, Seite 149 beschriebenen Methode), insbesondere 0,010 KNU/g bis 1,8 KNU/g und besonders bevorzugt 0,01 KNU/g bis 1,6 KNU/g aufweist.

Bei der Lipase handelt es sich um ein aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbares Enzym. Ein solches ist beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 204 208, EP 214 761, EP 258 068, EP 407 225 oder der internationalen Patentanmeldung WO 87/859 bekannt. Brauchbare im Handel erhältliche Lipasen sind beispielsweise Lipolase® und Lipozym®. Lipase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 10 LU/g bis 10 000 LU/g ("Lipase-activity Units" pro Gramm, bestimmt über die enzymatische Hydrolyse von Tributyrin bei 30°C und pH 7 nach der in EP 258 068 genannten Methode), insbesondere 80 LU/g bis 5000 LU/g und besonders bevorzugt 100 LU/g bis 1000 LU/g aufweist.

Gegebenenfalls können übliche Enzymstabilisatoren vorhanden sein, wie z. B. Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure bzw. Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie sie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt sind, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt. Die Enzymstabilisatoren können in einer Menge bis zu 10 Gew.-% enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können außerdem Schauminhibitoren enthalten. Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behensäure, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüber hinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyposphonsäuren und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf das gesamte Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die bei Mitteln gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mittel beträgt 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% und vorzugsweise 20 Gew.-% bis 60 Gew.-%. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Eine bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem.

Die flüssigen Mittel der vorliegenden Erfindung können durch einfaches Vermischen der Bestandteil oder deren Vorgemische, die flüssig oder in Wasser bzw. einem vorgesehenen Lösungsmittel gelöst vorliegen können, hergestellt werden.

Beispiele

In Tabelle 1 sind die Komponenten eines flüssigen Waschmittels gemäß der Erfindung und eines Waschmittels aus dem Stand der Technik aufgeführt. Die Waschmittel werden durch gutes Vermischen der in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten hergestellt. Polyester- bzw. Polyester/Baumwollgewebe wurden mit den in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen gewaschen, anschließend wurde das Gewebe mit Motorenöl, Fahrradöl und Lippenstift angeschmutzt und erneut gewaschen. Die so erhaltenen Gewebe wurden im Vergleich beurteilt.

Bewertungsskala:

0 = keinerlei Schmutz sichtbar

6 = Anfangswert

Tabelle 1

Zusammensetzung [Gew.-%]

	A (Vergl ich)	B (gemäß der Erfindung)	
Fettsäuremonoglycerid ^{a)}	--	0,5	10
Fettsäure ^{b)}	--	7	
Fettsäure ^{c)}	8	9	15
Fettsäureseife ^{d)}	6	--	
KOH pH=		8,0	
NaOH pH=	8,2	--	20
Alkylethoxylat ^{e)}	12	20	
Alkylglykosid ^{f)}	1,5	5	
Alkylsulfat ^{g)}	4,5	--	25
Alkylsulfat ^{h)}	--	4,6	
Citronensäure (fest)	0,5	5	
Ethanol	6	5	30
Glycerin	5	--	
Propylenglykol, 1,2	--	8	
Protease ⁱ⁾	0,5	0,5	35
Amylase ^{k)}	0,05	0,05	
Duftstoff	0,48	1	
opt. Aufheller	0,48	--	40
Farbstoff	0,005	0,005	
schmutzablösendes Polymer ^{l)}	--	1,5	
Wasser	Rest	Rest	45

a) Fettsäuremonoglycerid (Cutina® AGS, Hersteller Henkel)

b) C₁₂—C₁₈-Fettsäure auf Basis von Kokosöl (Edenor® K 12—18, Hersteller Henkel)c) Fraktionierte C₁₂-Fettsäure auf Basis von Kokos-/Palmkernöl (Edenor® C12 92/94)

d) Fettsäureseife auf Basis von Palmkernöl (Edenor® PK 1805, Hersteller Henkel)

e) C_{12/18}-Fettalkohol, 7fach ethoxyliertf) C_{12/14}-Alkylglycosid, Polymerisationsgrad 1,4g) C_{12/14}-Alkylsulfat (Texapon® LS 35, Hersteller Henkel)h) C_{16/18}-Alkylsulfat (Sulfoapon® K 35, Hersteller Henkel)

i) Protease (Alkalase® 2,5 LDX Typ, Hersteller Novo)

k) Amylase (Termamyl® 300 LDX, Hersteller Novo)

l) Lubril QCJ (Hersteller Rhone-Poulenc)

Versuchsergebnisse

Waschmitt 1 A

Waschmittel B

Motorenöl	4,5	1,0
Fahrradöl	5,0	0
Lippenstift	4,5	0,5

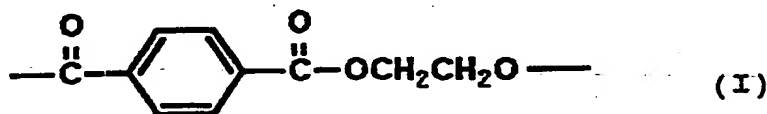
Während beim Waschen mit einer aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzung noch deutliche Rückstände an Anschmutzungen sichtbar waren, wurden diese bei Anwendung einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung vollständig entfernt. Die Gewebe, die mit einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung gewaschen wurden wiesen einen deutlich höheren Weißgrad auf.

Patentansprüche

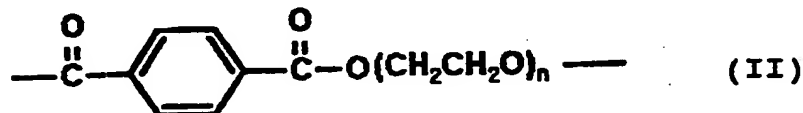
1. Flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

a) von mehr als 15 bis 35 Gew.-% nichtionische Tenside,

b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers, welches Ethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



und Polyethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von etwa 50 : 50 bis etwa 90 : 10 beträgt und c) Wasser.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Tenside mehr als 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole und bis zu 15 Gew.-% Alkylpolyglykoside eingesetzt werden.

3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzablösende Polymer ein Molverhältnis Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 80 : 20 aufweist, das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykol-Bindeglieder etwa 1000 bis etwa 3000 ist, und das Molekulargewicht des schmutzablösenden Polymers im Bereich von etwa 10 000 bis etwa 50 000 liegt.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche, organische Builder aus der Gruppe der monomeren und polymeren Carboxylate enthalten sind.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß synthetische Aniontenside aus der Gruppe Sulfate, Sulfonate und Salze der Alk(en)ylbernsteinsäure in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, enthalten sind.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Seife in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% enthalten ist.

7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wasser-mischbares Lösungsmittel, Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem enthält.